

10 / 528, 901

**TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIERE DE BREVETS**

NOTIFICATION DE LA DATE DE RECEPTION DU  
DOCUMENT DE PRIORITE OU DU NUMERO DE LA  
DEMANDE ANTERIEURE

(instruction administrative 323.a), b) et c) du PCT)

*Expéditeur : L'OFFICE RECEPTEUR*

mande internationale n°

**PCT/FR03/02789**

ite du dépôt international (jour/mois/année)

(23/09/2003) 23 SEPTEMBRE 2003

*Destinataire :*

**Bureau international de l'OMPI**

34, chemin des Colombettes

**1211 GENEVE 20**  
**SUISSE**

*éférence du dossier du déposant ou du mandataire*

AM1890-PGR/db

*Date d'expédition (jour/mois/année)*

(20/07/2005) 20 JUILLET 2005

*éposant*

**ARKEMA**

1.  L'office récepteur signale la réception du ou des documents de priorité indiqués ci-dessous le

2.  L'office récepteur signale la réception d'une demande de préparation et de transmission au Bureau international du ou des documents de priorité indiqués ci-dessous le **23 Septembre 2003**  
**(23/09/2003)**

**Identification du ou des documents de priorité :**

date de priorité      n° de la demande antérieure

pays ou office régional  
ou office récepteur du PCT

25 Septembre 2002  
25/09/2002

0211923

FR

Nom et adresse postale de l'office récepteur  
**Institut National de la Propriété Industrielle**  
97, boulevard Carnot - 59040 Lille Cedex  
Télécopie : 03.28.36.34.81

Affaire suivie par : **Véronique PLATEAU**

Téléphone : 03.28.36.34.13



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

04 JUIL. 2005

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

תב 540 ר: 1267994

REMISSION DE RÉGISTRE	25 SEPT 2002	Réserve à l'INPI																																				
DATE	75 INPI PARIS F																																					
LEU	0211923																																					
N° D'ENREGISTREMENT																																						
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI																																						
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	25 SEP. 2002																																					
Vos références pour ce dossier ( facultatif ) AM 1890 PGR/EVE																																						
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 1743																																						
<b>2. NATURE DE LA DEMANDE</b> <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b> <table border="0"> <tr> <td>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></td> <td>Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/></td> <td>N° _____ Date _____ / _____ / _____</td> </tr> <tr> <td>Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/></td> <td>N° _____ Date _____ / _____ / _____</td> </tr> <tr> <td>Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/></td> <td>N° _____ Date _____ / _____ / _____</td> </tr> </table>			Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>	Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>	Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>	Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>	ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/>	N° _____ Date _____ / _____ / _____	Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/>	N° _____ Date _____ / _____ / _____	Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>	N° _____ Date _____ / _____ / _____																										
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>	Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>																																					
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>	Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>																																					
ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/>	N° _____ Date _____ / _____ / _____																																					
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/>	N° _____ Date _____ / _____ / _____																																					
Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>	N° _____ Date _____ / _____ / _____																																					
<b>3. TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) <b>PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR UNE OLEFINE</b>																																						
<b>4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b> <table border="0"> <tr> <td>Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____</td> <td>N° _____</td> </tr> <tr> <td>Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____</td> <td>N° _____</td> </tr> <tr> <td>Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____</td> <td>N° _____</td> </tr> <tr> <td colspan="2"><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</td> </tr> </table>			Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____	N° _____	Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____	N° _____	Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____	N° _____	<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »																													
Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____	N° _____																																					
Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____	N° _____																																					
Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____	N° _____																																					
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »																																						
<b>5. DEMANDEUR</b> <table border="0"> <tr> <td colspan="2"><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Nom ou dénomination sociale ATOFINA</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Prénoms</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Forme juridique S.A.</td> </tr> <tr> <td colspan="3">N° SIREN , 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0 .</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Code APE-NAF</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td colspan="2">Rue 4-8, Cours Michelet</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville 92800 PUTEAUX</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Pays FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Nationalité FRANCAISE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">N° de téléphone ( facultatif ) 01.49.00.80.80</td> </tr> <tr> <td colspan="3">N° de télécopie ( facultatif ) 01.49.00.80.87</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Adresse électronique ( facultatif )</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »		Nom ou dénomination sociale ATOFINA			Prénoms			Forme juridique S.A.			N° SIREN , 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0 .			Code APE-NAF			Adresse	Rue 4-8, Cours Michelet		Code postal et ville 92800 PUTEAUX	Pays FRANCE			Nationalité FRANCAISE			N° de téléphone ( facultatif ) 01.49.00.80.80			N° de télécopie ( facultatif ) 01.49.00.80.87			Adresse électronique ( facultatif )		
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »																																						
Nom ou dénomination sociale ATOFINA																																						
Prénoms																																						
Forme juridique S.A.																																						
N° SIREN , 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0 .																																						
Code APE-NAF																																						
Adresse	Rue 4-8, Cours Michelet																																					
	Code postal et ville 92800 PUTEAUX																																					
Pays FRANCE																																						
Nationalité FRANCAISE																																						
N° de téléphone ( facultatif ) 01.49.00.80.80																																						
N° de télécopie ( facultatif ) 01.49.00.80.87																																						
Adresse électronique ( facultatif )																																						

BREVET D'INVENTION  
 CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈGES	Réserve à l'INPI
DATE	25 SEPT 2002
LIEU	75 INPI PARIS F
N° D'ENREGISTREMENT	0211923
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		AM 1890 PGR/EVE	DB 540 W /260899
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		GRANET	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.89.68	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		pierre.granet@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui	<input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> )	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
 Pierre GRANET			

Procédé catalytique de fabrication d'alkylmercaptans par addition d'hydrogène sulfuré sur une oléfine.

La présente invention concerne le domaine des mercaptans (encore appelés thiols) et a plus particulièrement pour objet un procédé catalytique pour la fabrication de mercaptans à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur spécifique.

L'intérêt industriel des mercaptans ou thiols fait que de nombreux travaux ont été effectués en vue de la mise au point de la fabrication de ces composés.

On connaît notamment un procédé largement employé qui met en oeuvre la réaction de l'hydrogène sulfuré avec un alcool ou une oléfine. Dans une telle réaction, on obtient en particulier comme sous-produit un ou plusieurs thioéthers qui résultent de réactions secondaires, et principalement de la réaction du mercaptan (formé dans la réaction principale) sur le réactif de départ c'est-à-dire soit l' alcool, soit l' oléfine, selon le procédé utilisé.

Les thioéthers obtenus en tant que sous-produits lors de la fabrication de mercaptans n'ont généralement pas d'intérêt commercial.

Il est donc essentiel d'améliorer la sélectivité du catalyseur mis en oeuvre dans la réaction, de manière à augmenter le rendement en thiol, plus particulièrement lorsque ce dernier est obtenu par addition d'hydrogène sulfuré sur une oléfine, réaction souvent appelée sulfhydratation.

Des méthodes de sulfhydratation ont été proposées, visant à faire réagir sous pression de l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) sur une oléfine en présence de différents catalyseurs.

Bien des catalyseurs ont été proposés dans l'art antérieur, notamment de l'acide phosphorique supporté (par l'US 2950324), de la silice avec de faibles quantités d'alumine (par l'US 2951875), une zéolite synthétique (par les US 4102931 et US 5453544) ou une résine échangeuse d'ions (cf US 4102931). Les résines échangeuses d'ions permettent d'obtenir des valeurs intéressantes pour la conversion de l'oléfine, et la sélectivité en mercaptan. Toutefois ces résines se dégradent à partir de 100°C, et sont totalement décomposées à 140°C. Il en résulte qu'elles ne permettent pas de catalyser les réactions de sulfhydratation qui, en raison de l'oléfine utilisée, nécessitent une température élevée.

Le brevet US 6162952 décrit un catalyseur supporté sur un oxyde ( $TiO_2$  ou  $ZrO_2$ ) associé à un site acide  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  ou  $WO_3$ . Cependant en raison de la stabilité également limitée de ces solides en température (à environ  $200^\circ C$ ), ce catalyseur présente le même inconvénient que précédemment.

5 Le brevet US 3036133 décrit la préparation de l'éthylmercaptopan et du diéthylsulfure par addition de l' $H_2S$  sur l'éthylène, en présence d'un catalyseur comprenant de la silice ou de l'alumine activée par un hétéropolyacide, ou un de ses sels alcalins ou alcalino-terreux. Cependant ce catalyseur donne lieu, lorsqu'il est employé pour une oléfine autre que l'éthylène, par exemple le propène ou le butène, à 10 une conversion en oléfine faible. De plus la sélectivité, et donc le rendement en mercaptan est généralement insuffisant.

15 Un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur silice est également décrit par le brevet US 5,420,092. Ce document enseigne, plus généralement, la mise en oeuvre d'un hétéropolyacide combiné à un métal du groupe VIII, mais dans le domaine éloigné de l'isomérisation des paraffines.

20 Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé catalytique pour la préparation de mercaptans à partir d'oléfines et d'hydrogène sulfuré qui met en oeuvre de l'hydrogène dans le flux réactionnel et un catalyseur spécifique. Il présente l'avantage de pouvoir être utilisé à une température plus haute, d'obtenir un rendement amélioré pour le mercaptan désiré, et de maintenir une activité élevée pour le catalyseur au cours du temps.

25 L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

30 La combinaison de l'hydrogène avec cette composition catalytique permet de stabiliser l'activité du catalyseur dans le temps à un haut niveau, et ceci même pour une température d'emploi relativement élevée. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est obtenu dans un milieu sulfurant, connu pour empoisonner les sites actifs des catalyseurs.

L'acide fort utilisable dans la composition catalytique est pris dans le groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :

- (i) un composé de formules :  $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40,n}H_2O$  ou  $H_6P_2W_{18}O_{62,n}H_2O$  dans lesquelles  $n$  est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et (s'agissant d'un produit commercial) est généralement compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;
- (ii) un sel de potassium, rubidium, césum ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
- (b) une zircone sulfatée,
- (c) une zircone tungstée,
- 10 - (d) une zéolithe, et
- (e) une résine cationique.

L' hétéopolyacide (i) est généralement obtenu par la condensation de 2 ou plus oxoacides différents, tels que l'acide phosphorique, l'acide silicique ou l'acide tungstique. Il est soluble dans l'eau ou dans un solvant organique polaire. Le composé de formule :  $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$  est connu sous la dénomination d'acide 12-phosphotungstique ou 12-tungstophosphorique, et est disponible dans le commerce. Le composé de formule :  $H_4SiW_{12}O_{40,n}H_2O$  est connu sous le nom d'acide 12-tungstosilicique ou 12-silicotungstique, et est également disponible dans le commerce. Le composé de formule :  $H_6P_2W_{18}O_{62,n}H_2O$  peut être préparé selon le mode opératoire décrit dans la référence suivante : A. P. Ginsberg, *Inorganic Synthesis*, Vol 27, Published by J. Wiley & sons (1990) pages 105-107.

L'hétéopolyacide (ii) est un sel obtenu par substitution partielle d'un ou plusieurs protons de l'hétéopolyacide (i) par le cation correspondant. Il est clair pour l'homme du métier qu'une telle substitution ne peut être totale, sans quoi l'acidité serait perdue. Un tel sel est préparé à partir d'une solution de l'hétéopolyacide (i) à laquelle est ajoutée la quantité souhaitée du précurseur de l'alcalin ou de l'ammonium. Le précurseur préféré est le chlorure ou le carbonate correspondant. Le sel précipité est séparé, puis séché dans des conditions douces, de préférence par centrifugation suivie d'une lyophilisation. On peut citer comme référence: N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J.C. Vedrine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) pages 224-225.

La zircone sulfatée (b) est préparée par imprégnation d'acide sulfurique sur un support d'oxyde de zirconium conformément au procédé décrit dans la référence : F. R. Chen, G. Coudurier, J-F Joly and J.C. Vedrine, *J. Catal.*, 143 (1993) page 617.

La zircone tungstée (c) est préparée par imprégnation d'oxyde de tungstène sur un support d'oxyde de zirconium, conformément au procédé décrit dans le brevet Soled et al. US 5113034.

5 Selon une première variante de réalisation du procédé selon l'invention, le catalyseur mis en oeuvre dans celui-ci comprend comme acide fort un hétéopolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e). Cette variante est préférée car, en raison des propriétés de surface spécifique d'un tel acide fort, ce dernier convient généralement comme support. Il n'est donc pas dans ce cas nécessaire de déposer l'acide fort sur un support.

10 La composition catalytique comprend dans ce cas :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort, et

- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du groupe VIII.

15 Selon une deuxième variante de réalisation, le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéopolyacide (i). Cette variante est préférée en raison d'une activité particulièrement avantageuse du catalyseur dans la réaction de sulfhydrolyse.

La composition catalytique comprend dans ce cas :

20 - de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,

- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et

25 - de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , la zircone  $\text{ZrO}_2$  ou du charbon actif.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

30 Le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique généralement compris dans la composition catalytique mise en oeuvre sont choisis parmi notamment le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

On préfère employer un métal du groupe VIII choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine, et tout particulièrement le platine.

Une composition catalytique particulièrement préférée est celle comprenant environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de platine et 59 % de silice.

La composition catalytique mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention 5 peut être préparée de façon générale de la manière suivante.

Lorsque l'acide fort utilisé est l'un des composés (i), on procède à :

- (1) un traitement thermique du support sous vide à une température comprise entre 90 et 150°C, de préférence autour de 100°C, puis

10 - (2) une imprégnation du support ainsi traité avec une solution aqueuse ou organique de pH acide contenant le composé (i) et un précurseur acide du métal du groupe VIII, puis

- (3) un séchage du solide ainsi obtenu, puis

- (4) un traitement par H<sub>2</sub> à une température comprise entre 80 et 300°C, de préférence entre 180 et 250 °C.

15 Le traitement thermique de l'étape (1) a pour but de désorber l'eau éventuellement adsorbée dans les pores du support.

Dans l'étape (2), on entend par précurseur acide un composé donnant en 20 solution aqueuse un complexe cationique ou anionique dudit métal. Des exemples de tels composés sont, dans le cas du platine : l'hydroxyde de platine tétramine, le chlorure de platine tétramine, le dinitro diamine-platine (II), ou encore, dans le cas du palladium, le chlorure de palladium, Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PdCl<sub>4</sub>). Des exemples de 25 tels composés sont encore, dans le cas du platine : l'acide hexachloroplatinique (encore appelé hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène), le tetrachloroplatinate (II) d'ammonium, l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium. La liste des précurseurs acides est donnée précédemment à titre purement illustratif, sans limiter les composés utilisables comme précurseur acide par l'homme du métier.

Dans l'étape (3), le séchage peut être par exemple réalisé en chauffant le support imprégné, éventuellement sous vide, à une température généralement comprise entre la température ambiante et 120 °C, durant un temps allant de 30 minutes à 5 heures.

30 Le traitement par H<sub>2</sub> de l'étape (4) est avantageusement réalisé sur le catalyseur lorsque ce dernier est placé dans le réacteur de sulfhydrolyse, et a pour but la réduction du précurseur acide en métal du groupe VIII.

5 Lorsque le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e), il peut être préparé selon le même procédé, à l'exception du fait que le traitement thermique n'est pas obligatoire, et doit même être supprimé ou modifié en fonction des caractéristiques du support.

La composition catalytique décrite précédemment est mise en oeuvre dans le procédé de fabrication de mercaptan selon l'invention qui comprend la réaction d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) sur une oléfine en présence d'hydrogène.

10 Ce procédé est effectué en phase gaz, dans la mesure où les conditions de température et de pression utilisées sont telles que les réactifs et les produits sont à l'état gazeux.

L'hydrogène est introduit dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire  $H_2S / H_2$  compris entre 0,05 et 200, de préférence entre 0,1 et 100.

15 L'oléfine utilisée comme réactif de départ a pour formule générale :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

20 L'oléfine préférentiellement utilisée est l'éthylène. La réaction de sulfhydratation conduit dans ce cas à l'éthylmercaptan (ou éthanethiol).

25 L'hydrogène sulfuré est introduit dans le procédé en quantité suffisante pour obtenir la conversion de l'oléfine. En général cette quantité correspond à un rapport molaire  $H_2S$  / oléfine compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 4 et 12.

Les réactifs décrits ci-dessus sont mis en contact, en présence d'une charge de la composition catalytique définie précédemment, dans une zone réactionnelle adaptée, dans des conditions réactionnelles propres à produire le thiol désiré.

30 On préfère mettre en oeuvre le procédé dans un réacteur alimenté en continu par les réactifs, mais un réacteur de type batch peut également être utilisé.

La température de réaction varie selon l'oléfine utilisée et le degré de conversion désiré, mais se situe généralement dans un domaine compris entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 250°C.

La pression à laquelle la réaction est réalisée varie également dans de larges limites. Habituellement, elle se situe entre la pression atmosphérique et 50 bars, de préférence entre la pression atmosphérique et 15 bars.

Le temps de contact est généralement compris entre 1 et 50 s, de préférence entre 5 et 30 s.

Les exemples ci-après sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention, et ne doivent nullement être interprétés comme une limitation de celle-ci. Dans ces exemples l'abréviation HPW correspond à l'acide 12-phosphotungstique de formule 10  $H_3PW_{12}O_{40},nH_2O$ .

Exemple 1 : Préparation du catalyseur Pt et HPW supportés sur  $SiO_2$

15 Pour 200 g de  $SiO_2$ , on prépare une solution aqueuse comprenant 7,5 g de l'acide hexachloroplatinique, de formule  $H_2PtCl_6$  et 140 g d'HPW (poids exprimé en équivalent acide anhydre, soit avec n égal à 0).

20 On utilise comme support du catalyseur une silice amorphe ayant une surface spécifique (ou BET) de  $315\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , un diamètre de pores de l'ordre de 12 à 14 nm et un volume poreux de  $1,6\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Ce support est préalablement traité sous vide à une température de  $100^\circ\text{C}$ .

L'imprégnation de la solution précédemment obtenue sur le support ainsi traité est réalisée sous vide par aspiration. Une fois la solution imprégnée, le mélange est agité pendant 1 heure à pression atmosphérique.

25 Le produit obtenu est séché sous vide, à température ambiante, puis est soumis à un traitement par de l'hydrogène à une température de  $200^\circ\text{C}$  visant à réduire le platine.

Le catalyseur obtenu est constitué de 59% en poids de  $SiO_2$ , 1% en poids de platine et 40% en poids d'HPW.

30

Exemple 2 : Préparation de l'éthyl mercaptan ( $CH_3CH_2-SH$ ) à partir de l'éthylène :

On utilise un microréacteur de 15 mm de diamètre présentant une capacité utile de 5 ml chargé de 1,2 ml (0,1 g) de la composition catalytique préparée selon l'exemple 1.

A travers cette charge, on fait passer par heure, 70 l d'éthylène (soit 3 mole), 270 l d'H<sub>2</sub>S (soit 12 mole) et 1700 l d'H<sub>2</sub> (soit 53 mole).

La pression dans le réacteur est maintenue à pression atmosphérique et la température est fixée à 200°C.

5 Après avoir atteint l'état stationnaire, on mesure une conversion en oléfine de 3,4% et un rendement en éthyl mercaptan de 3,3%.

Exemple 3 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-SH) à partir de l'éthylène –

10 Evolution de la conversion de l'éthyl mercaptan en fonction du temps :

On répète l'exemple 2 en poursuivant la réaction de sulfhydratation pendant 48 heures avec la même charge de composition catalytique, et en procédant périodiquement (en fonction du temps exprimé en heures) à la mesure de la conversion de l'éthylène.

15 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Temps (heures)	Conversion de l'éthylène (en %)
1	4,5
2	4,3
20	3,4
48	3,4

20 Le tableau 1 montre que le système catalytique préparé à l'exemple 1 et utilisé en présence d'hydrogène selon le procédé de l'invention a une bonne stabilité au cours du temps.

25 Exemple 4 (comparatif) : Préparation de l'éthyl mercaptan (Et-SH) à partir de l'éthylène avec un catalyseur de type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

On répète l'exemple 2 en supprimant l'introduction de H<sub>2</sub> et en remplaçant la composition catalytique de l'exemple 1 par un catalyseur de type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teneur en Cr de 19% en poids). Un tel catalyseur est souvent utilisé dans des conditions industrielles de fabrication, et est utilisé ici à titre de référence.

On mesure, également à l'état stationnaire, une conversion initiale de l'éthylène de 1,3 % et un rendement en éthyl mercaptan de 1,2 %.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, 5 caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fort est pris dans le 10 groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéopolyacide(s) choisi(s) parmi :
  - (i) un composé de formules :  $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40,n}H_2O$  ou  $H_6P_2W_{18}O_{62,n}H_2O$  dans lesquelles n est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et est compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;
  - (ii) un sel de potassium, rubidium, césum ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
- (b) une zircone sulfatée,
- (c) une zircone tungstée,
- (d) une zéolithe, et
- (e) une résine cationique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est un hétéopolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e).

25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort, et
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du 30 groupe VIII.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est un hétéopolyacide (i).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

5            - de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,  
          - de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du  
groupe VIII, et  
          - de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi  
parmi la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , la zircone  $\text{ZrO}_2$  ou du  
charbon actif.

10

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'acide fort est  
l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le métal est  
15        choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium,  
l'osmium, l'iridium, le platine

20

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le métal est  
choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine.

25

11. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5 à 10, caractérisé en ce que la  
composition catalytique comprend environ : 40 % en poids d'acide 12-  
phosphotungstique, 1 % de platine et 59 % de silice.

30

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'hydrogène  
est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire  $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$   
compris entre 0,05 et 200, de préférence entre 0,1 et 100.

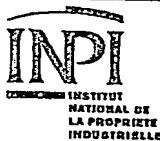
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'oléfine  
utilisée a pour formule générale :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'oléfine utilisée est l'éthylène.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire  $H_2S$  / 10 oléfine compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 4 et 12.



## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bld, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 2 ..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 17 / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1890 - PGR/EVE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 11 923	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR UNE OLEFINE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FREMY	
Prénoms		Georges	
Adresse	Rue	Chemin de Coulomme	
	Code postal et ville	64390	SAUVETERRE DE BEARN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ESSAYEM	
Prénoms		Nadine	
Adresse	Rue	Chapulay	
	Code postal et ville	38540	SAINT-JUST CHALEYSSIN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LACROIX	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	27, rue Montriblou	
	Code postal et ville	69009	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>			



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

  
N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 IV /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1890 - PGR/EVE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0211923	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR UNE OLEFINE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ZAUSA	
Prénoms		Elodie	
Adresse	Rue	11, Chemin Nadau	
	Code postal et ville	33760	TARGON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>			
 25 septembre 2002 Pierre GRANET			

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR03/002789

International filing date: 23 September 2003 (23.09.2003)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 02/11923  
Filing date: 25 September 2002 (25.09.2002)

Date of receipt at the International Bureau: 22 July 2005 (22.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse